



Aalborg Universitet

AALBORG UNIVERSITY
DENMARK

Nedbrydning af miljøfremmede stoffer i biogasanlæg

Uellendahl, Hinrich; Ahring, Birgitte Kiær

Publication date:
2007

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link to publication from Aalborg University](#)

Citation for published version (APA):

Uellendahl, H., & Ahring, B. K. (2007). *Nedbrydning af miljøfremmede stoffer i biogasanlæg*. Paper præsenteret ved ATV møde Fra Gylle til Grundvand, Schæffergården, Gentofte, Danmark.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal -

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at vbn@aub.aau.dk providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

NEDBRYDNING AF MILJØFREMMEDE STOFFER I BIOGASANLÆG

Lektor Ph.D. Hinrich Uellendahl
Professor Ph.D. Birgitte K. Ahring
BioCentrum-DTU, Danmarks Tekniske Universitet

ATV MØDE FRA GYLLE TIL GRUNDVAND

Schæffergården, Gentofte
30. januar 2007

RESUMÉ

Nedbrydning af miljøfremmede stoffer i biogasprocessen blev undersøgt med fokus på phthalater fra organisk husholdningsaffald. Forskellen i phthalatreduktion afhænger især af den enkelte phthalaternes biotilgængelighed. Nedbrydning af de svært opløselige phthalater som DEHP (di-(2-ethylhexyl)phthalat) øges ved en generelt større hydrolyse af det partikulære materiale som kunne i de foreliggende forsøg øges gennem implementering af en hypertermofil hydrolysereaktor som ekstra trin. Sammen med andre undersøgelser tyder forsøgsresultater på at biotilgængeligheden kan antages som den mest begrænsede faktor til biologisk reduktion af miljøfremmede stoffer og at reduktionsgraden følger med en større omsætning af det organiske materiale som de miljøfremmede stoffer er bundet til.

INDLEDNING

Miljøfremmede stoffer betegnes en gruppe af organiske kemiske forbindelser som produceres i store mængder i den industrielle verden og har indtil der været mest ukendt i naturen. Stofferne udgør et problem så snart de er svært nedbrydelig i naturen og har en skadelig virkning på miljøet. Begrebet ”miljøfremmed” er ofte vildledende fordi nogle af de stofgrupper som betegnes som miljøfremmede bliver også dannet i naturen, for eksempel PAH’er (polyaromatiske hydrocarboner) ved ufuldstændig forbrænding (skovbrand etc.). Problemet af miljøfremmede stoffer er ofte at deres halvlivstid i naturen er lang og at de har en skadelig virkning allerede i meget små koncentrationer, hvorfor de ofte betegnes som ”micro pollutants”. Den skadelige virkning af miljøfremmede stoffer er ofte kræftfremkaldende, hormonforstyrrende eller genmodificerende. Ved udledning til miljøet kan kemikalierne dermed udgøre en potentiel risiko for økosystemet og grundvandet. Der har i de senere år været fokus på udledningen af miljøfremmede stoffer på landbrugsjord især i sammenhæng med anvendelsen af spildevandsslam på landbrugsjord eller indblanding af organisk affald i gylle ved behandling på biogasanlæg ved senere anvendelse som gødning /1,2/. På baggrund af de mest hyppig forekommende forureninger i disse affaldstyper som ville udgøre et miljøproblem er der blevet fastlagt nogle afskæringsværdier for fire stofgrupper som ikke må overskrides ved udbringning på landbrugsjord. Disse stofgrupper er LAS, PAH, NPE og DEHP (tabel 1). Derudover er der blevet fastlagt grænseværdier til tungmetaller i organisk affald til gødningsformål. Der tages dog ikke hensyn til tungmetaller i den foreliggende undersøgelse fordi tungmetaller ikke kan nedbrydes gennem biologiske processer og udledning af tungmetaller kun kan minimeres vha. nedsættelse af kontaminering af selve affaldet.

Skæbne af miljøfremmede stoffer i biogasprocessen er blevet først og fremmest undersøgt i sammenhæng med behandling af organisk dagrenovation (ODA). I samudrådning med gylle i biogasanlæg har det været altafgørende at tilsætningen af ODA til biogasprocessen ikke fører til for høje koncentrationer af de miljøfremmede stoffer således at effluenter ikke længere kan bruges som gødningsmiddel. I dette tilfælde ville tilsætning af ODA til biogasprocessen have en meget negativ virkning på hele konceptet af affaldsbehandling i biogasprocessen. Tidligere analyser fra forskellige biogas- og komposteringsanlæg, som behandler organisk husholdningsaffald, viste at phthalateren DEHP (di-(2-ethylhexyl)phthalate) var det mest betænkelige forurenende stof i husholdningsaffald /3,4/. DEHP anses som en

allestedsnærværende forurenende stof i mange vand- og jordmiljøer og er mistænkt for at have en kræftfremkaldende, en mutagen og en hormonlignende effekt.

Tabel 1: Afskæringsværdier for miljøfremmede stoffer i organisk affald ved brug som gødning i Danmark (efter 1. juli 2002)

	Stof	Anvendelse og forekomst	Afskæringsværdi (mg/kg-TS)
LAS	Lineære alkylbenzen sulfonater	Overfladeaktive stoffer og anioniske detergenter. Har været i udbredt anvendelse i vaske- og rengøringsmidler.	1 300
PAH	Polyaromatiske hydrocarboner som sum af acenaphthen, phenanthren, fluoren, fluoranthen, pyren, benzfluoranthen (b+j+k), benz(a)pyren, benz(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren)	Tjærestoffer, som dannes ved ufuldstændig forbrænding af organisk materiale. Tjære-, olie- og benzinprodukter, i udstødningssgasser fra bilen samt i andre forbrændingssgasser.	3,0
NPE	Nonylphenol + ethoxylater med 1-2 ethoxy grupper	Overfladeaktive stoffer, som gør olie/fedt og vand blandbart, de såkaldte tensider. Har været udbredt anvendt som additiv i bekæmpelsesmidler, vaske- og rengøringsmidler og køle- og smøremidler. Bliver eller har været anvendt i epoxyprodukter, maling og lak, kosmetik og cremer og emulgatorer.	10
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)phthalat	Blødgører. Anvendes i stor udstrækning i plastmaterialer, f.eks. blød PVC, fugematerialer og lignende samt i trykfarve, kosmetik, vandbaserede malinger, lim, lakker og trykfarver.	50

TS: tørstof

Der er blevet tidligere undersøgt om husdyrgødning for sig kan være belastet med miljøfremmede stoffer /5/. Mulige forureningskilder er rengøringsmidler, midler til skadedyrsbekæmpelse, pesticidrester, medicinrester eller spild fra olie- og benzintanke, som ender med spildevandet fra gården i gylletanke. Derudover frigøres blødgørere fra plastmateriale i tanke og slanger ved rengøring og væskehåndtering på gården og til sidst kommer nogle af stofferne fra atmosfærisk deposition. Det viste sig dog at belastning af gylle med de nævnte miljøfremmede stoffer er i gennemsnit flere hundrede gange mindre end i spildevandsslam og langt under afskæringsværdier.

På det sidste er man blevet opmærksom på at gylle kan indeholde østrogen i betydelige mængder som udledes på marken ved gyllespredning. Naturlige østrogen er i sig selv ikke "miljøfremmede" stoffer, men udledning af store mængder pga. tæt husdyrproduktion kan skabe dereguleringer i økosystemer pga. uønskede hormonvirkninger. De naturlige østrogen som E2 (estradiol) og E1 (estron) har et potentiale at efterligne steroidhormoner som er mindst tre gange så stor end de fleste hormonlignende kemikalier /6/ og der har været mistanke at udledningen af disse stoffer er mest ansvarlig for endokrin forstyrrende effekter i dyreliv /7,8/.

FORMÅL

I den foreliggende artikel skal redegøres i hvilken grad behandling af husdyrgødning og andet organisk affald i biogasanlæg kan reducere miljøbelastning med miljøfremmede stoffer. Artiklen bygger først og fremmest på resultater af forsøg på BioCentrum-DTU mht. nedbrydning af phthalater fra organisk husholdningsaffald under anaerobe forhold ved forskellige opholdstider og temperaturer /9,10/. I den efterfølgende diskussion drages konklusioner om de parametre som har indflydelse på nedbrydning af phthalater ved anaerob behandling i biogasanlæg. Ud fra disse konklusioner formuleres generelle hypoteser mht. nedbrydning af miljøfremmede stoffer som kunne overføres til andre miljøfremmede stoffer som er indtil videre ikke blevet undersøgt mht. nedbrydning i biogasprocessen som for eksempel østrogener. De reelle nedbrydningsmekanismer kan dog kun eftervises vha. yderligere forsøg.

MATERIALE OG METODER

Der er blevet analyseret for LAS, PAH, NPE og DEHP i prøver af organisk dagrenovation (ODA) fra 3 forskellige steder hvor der behandles ODA i Danmark enten som substrat i biogasanlæg (Grindsted, Studsgård) eller til kompost (Noveren ved Holbæk). Efterfølgende er der blevet gennemført reaktorforsøg med ODA fra Grindsted, først i blanding med gylle /11/, senere udelukkende af ODA med tilbageføring af procesvand /12/. Den organiske dagrenovation var kildesorteret husholdningsaffald fra Grindsted kommune som behandler ODA i blanding med spildevandsslam i en mesofil (37°C) biogaseaktor. 20 kg affald er blevet indsamlet over en 7 dage periode som den bliver modtaget på anlægget efter forbehandling i en shredder.

Forsøgsopstillingen bestod af to forskellige reaktorsystemer: Et to-trins reaktorsystem (R1+R68) bestående af en kombination af en termofil (55°C) reaktor (15 d opholdstid) og en hypertermofil (68°C) reaktor (3-5 d opholdstid) og et enkel-trins reaktorsystem (R2) bestående af en termofil (55°C) reaktor (18-20 d opholdstid) som kontrolreaktorsystem. De termofile (55°C) reaktorer blev opstartet med inoculum fra laboratorie biogasreaktorer som havde behandlet gylle ved termofil temperatur mens den 68°C-reaktor blev inokuleret med biomasse fra en bestående hypertermofil laboratorie-reaktor som var blevet adapteret til den hypertermofil temperatur ved behandling af kvæggylle /13/. I R2 blev behandlet en 50:50 blanding (på basis af de organisk materiale, VS, volatile solids) af ODA og gylle mens i reaktorsystemet R1+R68 blev behandlet udelukkende ODA som blev fortyndet med vand og rejktet af effluenter fra R68 efter centrifugering. Phthalaterne DEHP og DBP (dibutylphthalat) blev målt i influent og effluent af de enkelte reaktorer. Der skal gøres opmærksom på at der ikke blev yderligere tilført phthalater, men kun analyseret på de eksisterende koncentrationer. Analysen af de miljøfremmede stoffer blev gennemført vha. GC-MS efter Miljøstyrelsens metoder /14/. Den overordnede procesbalance blev overvåget vha. VS reduktion, metanudbytte, VFA (volatile fatty acids, flygtige fedtsyrer) koncentration og ammoniakkoncentration.

RESULTATER

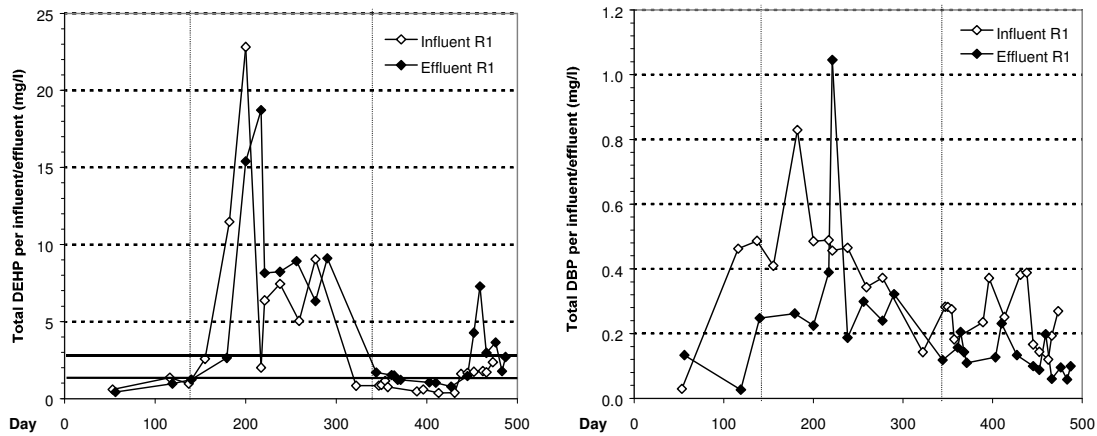
Undtagen affaldet fra Noveren som viste en PAH koncentration af 2,6 mg/kg-TS viste alle prøver koncentrationer af LAS, NPE og PAH under detektionsgrænsen. Til gengæld var DEHP koncentrationen i alle prøver mellem 10 og 28 mg/kg-TS, som var et yderligere bevis på at det er først og fremmest DEHP som forekommer i kritiske koncentrationer i ODA. Derfor blev besluttet at koncentrere sig i undersøgelsen om nedbrydning af miljøfremmede stoffer fra ODA på phthalater. Der skal nævnes at kilden til DEHP forurening forblev især i affaldet fra Grindsted uklar fordi affaldet er blevet indsamlet i papirposer (0,4 mg/kg-TS DEHP målt) og viste ingen synlige plastik forureninger.

I reaktorforsøg blev analyseret for både DEHP og DBP før og efter biogasprocessen. Der er blevet tidligere vist at DBP ofte er meget lettere nedbrydelig end DEHP /15,16/. DEHP og DBP koncentrationer i influent og effluent af R1, R2 og R68 er vist i hhv. figur 1, 2 og 3. Koncentrationerne er givet i mg/l for at vise den totale belastning uafhængig af tørstofnedbrydning i processen. Afskæringsværdien af 50 mg/kg-TS svarer til 3,0 mg/l i influenten (6% TS), 1,5 mg/l i effluenten af R1 (3% TS) 1,7 mg/l i effluenten af R2 (3,5% TS) og 0,75 mg/l i effluenten af R68 (1,5% TS).

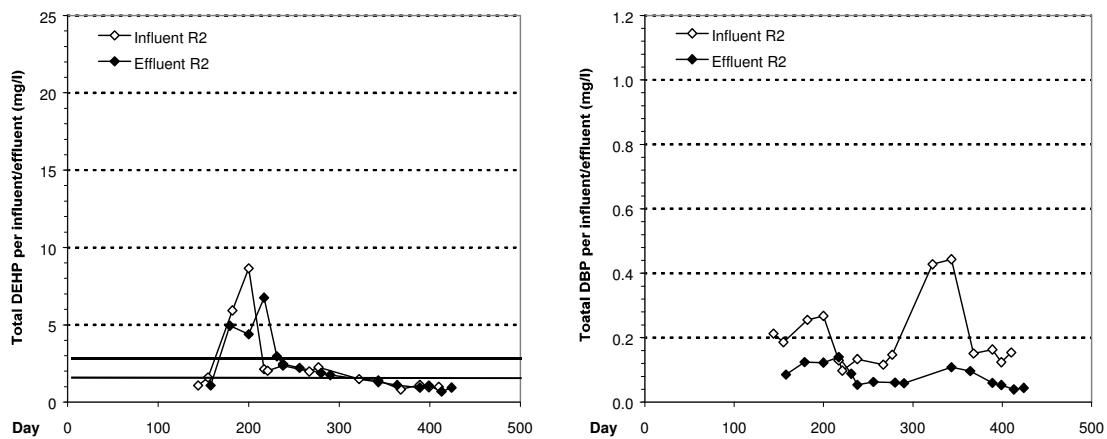
DEHP koncentrationen viste store variationer over tiden i influenten til R1 og R2 som genspejler forskel i DEHP kontamination i de enkelte batch af ODA som blev anvendt i reaktorforsøg (figur 1 og 2). I flere batch var DEHP koncentrationen tydelig højere end afskæringsværdien. Fordi samme batch af ODA blev brugt til både R1 og R2 i blanding med vand og procesvand (R1) hhv. gylle (R2) tyder de dobbelt så høje koncentrationer i influenten til R1 omkring dag 200 på at gylle ikke bidrager til de høje DEHP koncentrationer. Det ses at den målte DEHP koncentration i effluenten fra både R1 og R2 er på samme tidspunkt ofte højere end i influenten. Det skyldes delvis en forskubning af høje koncentrationer pga. opholdstiden i reaktoren og en tilbageføring af phthalater med procesvandet til influenten af R1. Derudover antages at en større del af DEHP kan ekstraheres ved analyse af effluenten efter store dele af det partikulære materiale som DEHP er bundet til er blevet nedbrudt. En reduktion af DEHP under termofile forhold ved 55°C kunne kun måles i R2 i perioden fra dag 340 til dag 442 (tabel 2).

Den fundne DBP koncentration i influenten var ofte mindst 10 gange mindre end DEHP koncentrationen. I modsætning til DEHP var DBP koncentrationen i effluenten fra begge reaktorer på næsten alle tidspunkter lavere end i influenten (figur 1 og 2). Ved antagelsen at frigørelse af DBP ved ekstraktion til analysen er det samme i influent og effluent, blev 38-70% af DBP fjernet under termofile betingelser (tabel 2).

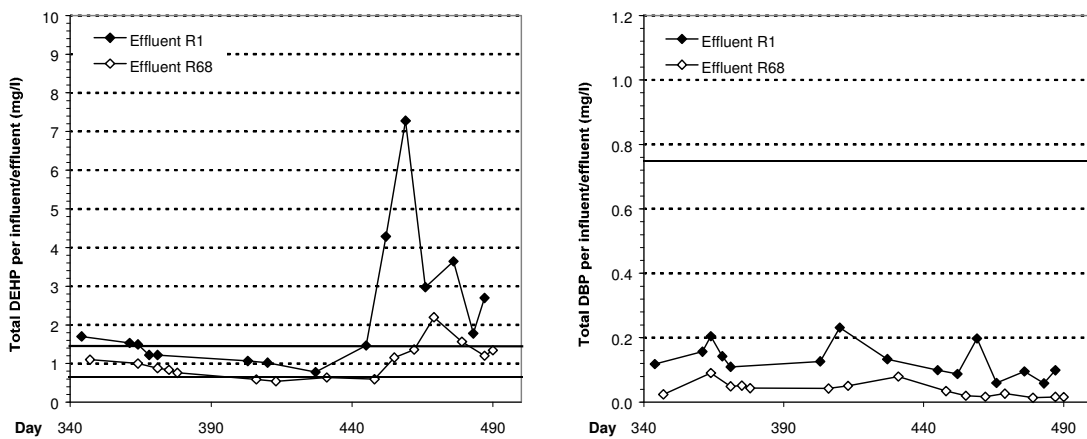
I forskel til behandling ved 55°C i de termofile reaktorer viste målingerne af DEHP i influent og effluent af den hypertermofile 68°C reaktor som var i perioden fra dag 340 til dag 490 koblet på R1 ved alle tidspunkter en reduktion af DEHP mellem 34% og 53%. Reduktionen af DBP var mellem 62% og 74% (figur 3, tabel 2). De markant lavere DEHP koncentrationer i influenten til R1 når den blev fortyndet med rejektet fra R68 i den pågældende periode fra dag 340 til dag 490 (figur 1) var et yderligere tegn på nedbrydning af DEHP i R68 reaktoren.



Figur 1: DEHP (til venstre) og DBP (til højre) i influent og effluent af den termofil reaktor R1 (100% ODA) og afskæringsværdier for influent (3 mg/l) og effluent (1.5 mg/l) til brug som gødning



Figur 2: DEHP (til venstre) og DBP (til højre) i influent og effluent af den termofile reaktor R2 (50:50 ODA:gylle) og afskæringsværdier for influent (3 mg/l) og effluent (1.7 mg/l) til brug som gødning



Figur 3: DEHP (til venstre) og DBP (til højre) i influent og effluent af den hypertermofil reaktor R68 og afskæringsværdier for influent (1,5 mg/l) og effluent (0,75 mg/l) til brug som gødning

Tabel 2: Fjernelse af DEHP and DBP i termofile reaktorer R1 and R2 og hypertermofil reaktor R68

Periode	Reaktor	DEHP			DBP		
		Influent konc.		Reduktion	Influent konc.		Reduktion
		mg (kg-TS) ⁻¹	mg l ⁻¹	%	mg (kg-TS) ⁻¹	mg l ⁻¹	%
0 - 140	R1	20.6	0.98	i.o.	5.02	0.33	49.1
141 -	R1	121.7	7.51	i.o.	7.24	0.44	45.6
339	R2	48.7	3.16	i.o.	3.02	0.20	47.8
340 -	R1	13.3	0.78	i.o.	4.98	0.29	38.4
442	R2	16.2	1.06	9.6	3.12	0.21	69.9
	R68	53.1	1.25	33.8	6.29	0.15	62.2
443 -	R1	35.0	1.86	n.o.	3.34	0.18	49.1
490	R68	163.6	3.45	53.1	4.78	0.10	74.0

i.o.: ikke observeret

DISKUSSION

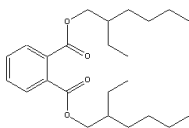
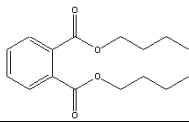
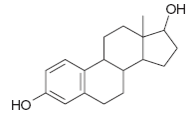
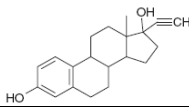
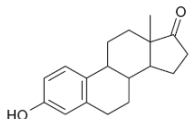
De gennemførte reaktorforsøg viser to hovedresultater:

- Under termofile forhold (55°C) og 15 dages opholdstid kan i de fleste tilfælde ingen DEHP reduktion eftervises, mens mindst 38% af DBP blev fjernet
- Ved yderligere hydrolyse i en hypertermofil reaktor (68°C) og 5 dages opholdstid kunne en fjernelse af mindst 34% DEHP detekteres mens mindst 62% DBP blev fjernet.

DEHP fjernelsen i den hypertermofil reaktor er meget større end tidligere vist under anaerobe forhold, hvor en lignende stor nedbrydning af DEHP blev kun fundet efter 100 dages batch forsøg /17/. Nedbrydningsraten kan ekstrapoleres fra de rater fundet i tidligere aerobe forsøg til nedbrydning af DEHP /18/, som viste større nedbrydning ved højere temperaturer og højere udgangskoncentrationer per kg-tørstof. 70% fjernelse af DEHP i spildevandsslam er tidligere vist ved 68°C under aerobe forhold /19/. Det tyder på at DEHP kan nedbrydes vha. anaerobe mikroorganismer i lige så høj grad som under aerobe forhold og at temperatur og koncentrationen per kg-tørstof har en stor indflydelse på nedbrydningen. Det er blevet tidligere vist at nedbrydningen af phthalater er meget afhængig af strukturen af den enkelte forbindelse /15,16/. At DBP viser sig at være generelt nemmere nedbrydelig selvom nedbrydningsvej gennem phthalsyre må være det samme for DBP som for DEHP under både aerobe og anaerobe forhold /17/, tyder på at nedbrydningen afhænger mest af biotilgængeligheden som er en del større for DBP fordi dens vandopløselighed er flere størrelsesordner højere end for DEHP (tabel 3) /17/. Den højere phthalatreduktion i to-trins reaktorsystemet kan dermed forklares med at behandling i den hypertermofile reaktor bevirker en yderligere hydrolyse af det partikulære organiske materiale, som fører samtidig til en

frigørelse af de hydrofobe phthalater som dermed bliver tilgængelige for mikroorganismerne så de kan nedbrydes. Den del af phthalaterne som er fast bundet til tørstoffet dog kan ikke nedbrydes og derfor er koncentrationen af DEHP per kg tørstof på 40 mg/kg-TS det samme i effluenterne fra både R1 og R68.

Tabel 3. Kemiske og fysiske egenskaber af phthalater og østrogener /17,24,25,26/

Stof	Struktur	Formel Molmasse Koge- +smeltepunkt	Vandopløse lighed (mg/L)	log K _{ow}
PHTHALATER				
DI-(2-ETHYLHEXYL) PHTHALAT (DEHP)		C ₂₄ H ₃₈ O ₄ , 390,6 g/mol 0,981g/cm ³ kogepunkt: 384°C smeltepunkt: -50°C	0,04 - 1	9.64
DIBUTYLPHTHALATE (DBP)		C ₁₆ H ₂₂ O ₄ , 278,4 g/mol 1,043 g/cm ³ kogepunkt: 340°C smeltepunkt: -35°C	3 - 13	4.57
ØSTROGENER				
ESTRADIOL (E2) (17 BETA-ESTRADIOL)		C ₁₈ H ₂₄ O ₂ , 272,4 g/mol smeltepunkt: 173°C	3,6-13,3	3,1- 4,0
ETHYNYL ESTRADIOL (EE2, 17- ETHYNYL ESTRADIOL)		C ₂₀ H ₂₄ O ₂ , 296,4 g/mol smeltepunkt: 142- 146°C	11,3	3,7
ESTRONE (E1)		C ₁₈ H ₂₂ O ₂ , 270,4 g/mol smeltepunkt: 255°C	0,8-30,0	3,1- 3,4

Der er tidligere vist en korrelation mellem nedbrydning af organisk materiale i spildevandsslam og LAS bundet til slammet /20,21,22/. Det kan derfor antages at nedbrydningen af miljøfremmede stoffer under anaerobe forhold er i de tilfælde formindsket hvis hydrolysen af det organiske materiale er lav. De foreliggende forsøg viser at hvis hydrolysen øges vil det også betyde en forøget nedbrydning af de miljøfremmede stoffer. Ellers er der blevet tidligere vist at ved valg af det rigtige inoculum kan en lige så stor nedbrydning af miljøfremmede stoffer eftervises under anaerobe som under aerobe forhold /23/.

Ud fra disse resultater kan konkluderes at nedbrydning af miljøfremmede stoffer i biogasprocesser afhænger hovedsagelig af de følgende faktorer:

- Biotilgængeligheden af det enkelte miljøfremmede stof.
- Forøgelsen af biotilgængeligheden gennem en øget hydrolyse af partikulær organisk materiale (ved for eksempel øget temperatur).
- Valg af det rette inoculum eller adaptering af mikroorganismer til det miljøfremmede stof.

Det kan antages at disse faktorer vil også spille en stor rolle ved anaerob nedbrydning af østrogener som er kendetegnet ved en lav vandopløselighed. Adsorptions- og desorptionsmekanismer af østrogener på partikler er tidligere blevet identificeret som afgørende til deres nedbrydning /24,25/. Ved temperaturer mellem 21°C og 28°C kunne biologisk nedbrydning under anaerob betingelser eftervises af 17 beta estradiol (E2) men ikke af esthynyl estradiol (EE2), selvom deres vandopløselighed er på samme niveau /25,26/. Det tyder på at der er andre faktorer som for eksempel molekyles struktur som er afgørende til dens nedbrydelighed. I det sidstnævnte undersøgelse kunne vises at nedbrydningen af E2 kunne øges gennem en højere biologisk aktivitet /26/.

KONKLUSION OG PERSPEKTIVERING

Behandling af organisk materiale i biogasanlæg kan bevirke en øget nedbrydning af hydrofobe miljøfremmede stoffer som vedhæfter partiklerne. Afhængig af biotilgængeligheden af den enkelte miljøfremmede forbindelse vil nedbrydningsgraden afhænge af graden af partikelreduktion, dvs. tørstofreduktion. En høj nedbrydning af de svært nedbrydelige miljøfremmede stoffer vil især opnås gennem en høj tørstofreduktion i biogasprocessen. For at opnå dette er det vigtigt at sikre stabiliteten af biogasprocessen og især en højere hydrolyse ved hypertermofil driftstemperatur vil øge tørstofreduktion og dermed nedbrydning af miljøfremmede stoffer. Derudover øges nedbrydning af de miljøfremmede stoffer ved tilpasning af mikroorganismerne til disse stoffer.

REFERENCER

- /1/ Miljøfremmede stoffer i husholdningsspildevand - Måleprogram for udvalgte stoffer. Jepsen, S.-E., Grüttner, H. 1997. Miljøstyrelsen. Projekt Nr. 357
- /2/ Effects of Organic Chemicals in Sludge Applied to Soil. Madsen, T., Winther-Nielsen, M., Samsøe-Petersen, L. 1998. Miljøstyrelsen. Projekt Nr. 432
- /3/ Cadmium and DEHP in compost and anaerobically digested material. Kjølholt, J., Thomsen, C. D., and Hansen, E. (1998) Miljøstyrelsen. Projekt Nr. 385.
- /4/ Cadmium, DEHP og NPE i kildesorteret, forbehandlet og afgasset dagrenovation. Møller, H.B. (1999) Miljøstyrelsen. Projekt Nr. 443.
- /5/ Miljøfremmede stoffer i husdyrgødning. Hansen, L.S. og Rasmussen, J.O. 1999. Miljøprojekt nr. 485, Miljøstyrelsen
- /6/ Endocrine disruption in wildlife: A critical review of the evidence. Tyler, C. R., Jobling, S. and Sumpter, J. P.: 1998. Crit. Rev. Toxicol. 28, 319–361
- /7/ Gonadal transformation in male *Rana catesbeiana* tadpoles intraperitoneally implanted with estradiol capsules. Chang, L. T., Yu, N. W., Hsu, C. Y. and Liu, H.W.: 1996. Gen. Comp. Endocrinol. 102(3), 299–306.
- /8/ Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. I. Chemical fractionation and in vitro biological screening. Desbrow, C., Routledge, E. J., Brighty, G. C., Sumpter, J. P. and Waldock, M. 1998. Environ. Sci. Technol. 32, 1549–1558.
- /9/ Phthalic acid esters found in municipal organic waste: Enhanced anaerobic degradation under hyper-thermophilic conditions. Hartmann, H. and Ahning, B.K. 2003 Water Science and Technology 48 (4), 175-183.
- /10/ Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste with recirculation of process water. Hartmann, H. (2006) PhD thesis. BioCentrum-DTU, Technical University of Denmark. ISBN 87-91494-16-8

- /11/ Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. Hartmann, H. and Ahring, B.K. 2005. *Water Research* 39 (8), 1543-1552.
- /12/ A novel process configuration for anaerobic digestion of source-sorted household waste using hyper-thermophilic post-treatment. Hartmann, H. and Ahring, B.K. 2005. *Biotechnology and Bioengineering* 90 (7), 830-837.
- /13/ Comparison of Two-Stage Thermophilic (68°C/55°C) Anaerobic Digestion with One-Stage Thermophilic (55°C) Digestion of Cattle Manure. Nielsen, H.B., Mladenovska, Z., Westermann, P., Ahring, B.K. 2004. *Biotechnology and Bioengineering* 86 (3), 291-300.
- /14/ Metode for bestemmelse af miljøfremmede stoffer i slam - PAH, DEHP, NPE og LAS. Miljøstyrelsen 1999.
- /15/ Anaerobic degradation of phthalic acid esters during digestion of municipal solid waste under landfilling conditions. Ejertsson, J., Meyerson, U., and Svensson, B.H. (1996) *Biodegradation* 7 (4), 345-352.
- /16/ Influence of water solubility, side-chain degradability, and side-chain structure on the degradation of phthalic acid esters under methanogenic conditions. Ejertsson, J., Alnervik, M., Jonsson, S., and Svensson, B.H. (1997) *Environmental Science & Technology* 31 (10), 2761-2764.
- /17/ The environmental fate of phthalate esters: A literature review. Staples, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F., and Adams, W.J. (1997) *Chemosphere* 35 (4), 667-749.
- /18/ Kinetics of di-(2-ethylhexyl)phthalate mineralization in sludge amended soil. Madsen, P.L., Thyme, J.B., Henriksen, K., Moldrup, P., and Roslev, P. (1999) *Environmental Science & Technology* 33 (15), 2601-2606.
- /19/ Experimental assessment of biodegradation of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) under aerobic thermophilic conditions. Banat, F.A., Prechtel, S., and Bischof, F. (1999) *Chemosphere* 39 (12), 2097-2106.
- /20/ Biogas nedbryder de miljøfremmede stoffer. Mogensen, A., Angelidaki, I. og Ahring, B.K. (1999). *Dansk Bioenergi* April 1999. Energistyrelsen.
- /21/ Anaerobic treatment of sludge: focusing on reduction of LAS concentration in sludge. Haagenen, F., Mogensen, A.S., Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (2002). *Water Science and Technology* 46 (10), 159-165.
- /22/ Det strategiske miljøforskningsprogram 1997-2000, slutrapport. Henriksen, K. og Jacobsen, I. (2002) Center for bæredygtig arealanvendelse og forvaltning af miljøfremmede stoffer, kulstof og kvælstof. Ålborg Universitet.
- /23/ Degradation of organic contaminants found in organic waste. Angelidaki, I., Mogensen, A.S., and Ahring, B.K. (2000) *Biodegradation* (11): 377-383.
- /24/ Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: a review. Hanselman, T.A., Graetz, D.A., and Wilkie, A.C. (2003) *Environ Sci Technol* 37, 5471-8.
- /25/ Anaerobic biotransformation of estrogens. Czajka, C.P., and Londry, K.L. (2006) *Science of the Total Environment* 367, 932-941
- /26/ Degradation of 17 β -estradiol and its metabolites by sewage bacteria. Lee, H.B. and Liu, D. (2002) *Water, Air, and Soil Pollution* 134, 353-368.